

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 平2-311361

⑬ Int. Cl.⁵
C 04 B 35/46

識別記号 庁内整理番号
B 7412-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)12月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高温安定性チタン酸アルミニウム焼結体の製造方法

⑯ 特願 平1-134386
⑰ 出願 平1(1989)5月27日

⑱ 発明者 鈴木 寛 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑲ 出願人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
⑳ 代理人 弁理士 専優美 外2名

日月 系田 書

1. 発明の名称

高温安定性チタン酸アルミニウム焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

Al₂O₃ と TiO₂ が等モル組成の混合粉末もしくは Al₂TiO₅ 粉末に、スピネル構造をとる化合物粉末またはスピネル構造を形成する Al₂O₃ と金属酸化物との混合粉末を 0.5~20重量% 添加して成形し、焼結することを特徴とする高温安定性チタン酸アルミニウム焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高温安定性チタン酸アルミニウム焼結体の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

セラミックは耐熱性、耐薬品性等種々の優れた特性を有することから広い範囲での用途が期待されているが、一般に熱衝撃に弱いという欠

点のためにその用途が限られている。

セラミックの耐熱衝撃性は、セラミックを低熱膨張性にすると改善されることが既に知られている。しかし、セラミックのうち、チタン酸アルミニウム焼結体は高融点をもつ低熱膨張性材料で、耐熱衝撃性に優れ、また熱伝導性が低く、断熱性にも優れている材料として古くから注目されているが、この焼結体の低熱膨張性は、構成結晶の熱膨張の異方性によるマイクロクラックに起因しているため、機械的強度が弱く、緻密に焼結できないという問題点を有し、また、1100°C付近に分解温度をもつため 800°C付近から徐々にコランダムとルチルに分解し、特に還元雰囲気中では分解傾向が著しいなどの材質的欠点を有することから実用化が制限されている。

そのため、従来より上記懐れた特性を失うことなく、高温で安定な高強度チタン酸アルミニウム焼結体を得る方法が求められており、この要求に応えるものとして例えば、Al₂TiO₅ にマ

グネシウム化合物と珪素化合物を特定量加えて焼結する方法（特開昭57-3767号公報）や、チタン酸アルミニウムの成形体の表面にマグネシウム、鉄等の化合物を被覆して焼成する方法（特開昭56-41883号公報）などが提案されている。

（発明が解決しようとする課題）

本発明は、チタン酸アルミニウム焼結体の有する低熱膨張性、耐熱衝撃性を更に改善するとともに、高溫度で安定で物理的強度の向上されたチタン酸アルミニウム焼結体を製造し得る方法を提供することを技術的課題とするものである。

（課題を解決するための手段）

本発明の高溫安定性チタン酸アルミニウム焼結体の製造方法は、 Al_2O_3 と TiO_2 が等モル組成の混合粉末もしくは Al_2TiO_5 粉末に、スピネル構造をとる化合物またはスピネル構造を形成する Al_2O_3 と金属酸化物との混合物の粉末を 0.5 ~ 20重量% 添加して混粉、成形し、焼結するこ

とを特徴とする。

本発明は、チタン酸アルミニウム焼結体を得るにあたり、原料として、焼結時にチタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) を形成する、 Al_2O_3 と TiO_2 が等モル組成の混合粉末を使用しても良いし、また Al_2TiO_5 を使用しても良い。 Al_2O_3 と TiO_2 の混合粉末を使用する場合、いずれか一方の成分が残ると、得られた焼結体の低熱膨張性を失うため、等モル量で使用することが必要である。

本発明において、高溫安定性等を得る目的で添加される添加剤としてのスピネル構造をとる化合物（以下、スピネル化合物という）としては、具体的には例えば $MgAl_2O_4$ 、 $FeAl_2O_4$ 、 $MnAl_2O_4$ 、 $CoAl_2O_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ 、 $NiAl_2O_4$ 等を挙げることができ、これらは 1種または 2種以上用いられる。

また、本発明においては、添加剤として上記スピネル化合物に代えて、焼結時に Al_2O_3 と化合してスピネル構造を形成する化合物（以下、

スピネル形成化合物という）を Al_2O_3 とともに使用することができる。スピネル形成化合物としては、金属元素 Mg 、 Fe 、 Mn 、 Co 、 Zn 、 Ni 等の酸化物、例えば MgO 、 Fe_2O_3 等が使用できる。このスピネル形成化合物と Al_2O_3 とは、いずれか一方の成分がそのままの形で残らない量、すなわち化学量論的量で使用される。

上記スピネル化合物粉末および Al_2O_3 とスピネル形成化合物との混合粉末は、0.5重量% 以下添加したのでは得られた焼結体の分解温度が低く熱安定性に乏しく、曲げ強度の向上が著しくないため好ましくない。一方、添加量が 20重量% 以上では、焼結体の熱膨張率が大となり、耐熱衝撃性が低下する。そのため、添加量は 0.5 ~ 20重量% と定めた。

本発明において焼結用粉末は通常焼結用として用いられる粉粒度のものが使用されるが、添加剤は出来るだけ微細な粉末のものが良い。これらは、例えば 1 μm 以下のものが好ましい。

焼結に際しては、従来公知の方法により、充

分に混粉し、所望の形状に金型にて圧粉成形し、焼結する。焼結は特に限定されることなく、従来チタン酸アルミニウムの焼結に用いられている雰囲気条件、焼成温度が使用できる。

（実施例）

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中 % は重量%を表す。

実施例

平均粒径 1 μm の Al_2O_3 と TiO_2 の各粉末を等モル組成で混合した混合粉末もしくは Al_2TiO_5 粉末に、添加剤として下表に示すスピネル化合物粉末または Al_2O_3 とスピネル形成化合物（金属酸化物）の粉末をそれぞれ表に記載した量で添加し、充分によく混合した。

得られた混合粉末を金型に充填し、静水等方圧プレスにて 1000Kgf/cm² で加圧成形した。

粉末成形体を大気炉中で 1500°C に 6 °C / 分の速度で昇温し、2 時間保持した後、6 °C / 分の速度で冷却して、各焼結体を得た。

得られたそれぞれの焼結体（試料）について、4点曲げ強度および室温～1000℃間の平均熱膨張係数 ($\alpha \times 10^{-6}/\text{°C}$) を測定した。また、試料を所定温度で25時間保持した後、X線回折を行ない分解の始まった温度を分解温度とした。4点曲げ強度は、J I S R 1601規格の測定方法に従った。

得られた測定結果を下表に示す。

表

試料 No.	添加剤	添加量 (重量%)	4点曲げ強度 (NPa)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$)	分解温度 (℃)	備考
1	なし	0	3.0	2.0	800	比較例 1
2	MgAl ₂ O ₄	0.1 0.5 1.0	5.0 10.0 15.0	0.8 0.8 1.0	900 1100 >1100	比較例 2
3						
4						
5	FeAl ₂ O ₄	1.0 2.0 2.5	15.0 18.0 18.0	1.0 1.2 3.0	>1100 1100 1000	比較例 3
6						
7						
8	MnAl ₂ O ₄	1.0	15.0	1.0	>1100	
9	CoAl ₂ O ₄	1.0	17.0	0.8	1100	
10	ZnAl ₂ O ₄	1.0	19.0	1.0	1100	
11	NiAl ₂ O ₄	1.0	18.0	0.8	>1100	
12						
13	MgO	0.1 0.5 1.0	4.0 10.0 15.0	1.0 1.0 0.8	900 1100 >1100	比較例 4
14						
15						
16	Fe ₂ O ₃	1.0 2.0 2.5	18.0 20.0 20.0	1.0 1.3 3.2	>1100 1100 1000	比較例 5
17	Al ₂ O ₃					
18	Wn ₂ O ₄	1.0	30.0	1.2	>1100	
19	Co ₂ O ₄	1.0	19.0	1.0	1100	
20	ZnO	1.0	20.0	0.8	1100	
21	NiO	1.0	19.0	1.0	>1100	

注) 分解温度 > 1100℃ は 1100℃で 25 時間保持して変化なかったことを示す。

(発明の効果)

表の結果からわかるように、添加剤未添加の焼結体（比較例1）の分解温度は800°Cであるが、添加剤を0.5%以上添加することによって、1100°C以上に向上する。添加量が0.1%（比較例2と4）では分解温度は900°Cと若干向上するが、曲げ強度の著しい向上が見られないといため、0.5%未満では効果が認められない。

曲げ強度は未添加のものが3 MPaであるのに対して、添加剤を0.5%以上加えることによって10 MPa以上に向上した。添加剤は20%を越えて添加しても、得られる焼結体の曲げ強度は向上するが、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 以上となるため好ましくない（比較例3と5）。

熱膨張係数は、添加剤の量が0.5~20%の範囲内では、未添加のもの（比較例1）の熱膨張係数 $2.0 \times 10^{-6}/\text{°C}$ よりも低く、耐熱衝撃性が損なわれていないことが認められた。

上記の結果からわかるように、本発明方法によって、約900~1300°Cの高温度で安定で、耐

熱衝撃性を有する高強度のチタン酸アルミニウム焼結体を得ることができる。

特許出願人 トヨタ自動車株式会社

代理人 弁理士 莜 優美

(ほか2名)